

LINS TRANSLATIONS

Intellectual Property Specialists

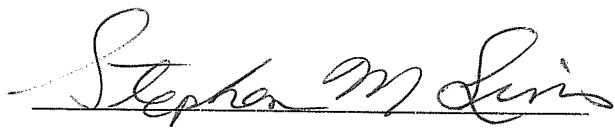
9740 Oxborough Road
Bloomington, MN 55437 USA
Tel: 952 831 7561
Fax: 952 831 7675
<http://www.linstranslations.com>

CERTIFICATION

I, Stephen M. Lins, maintaining my place of business at the address shown above, herewith certify that the accompanying English text is a true and correct translation of the corresponding German language document:

***Offenlegungsschrift DE 102 57 390 A1 entitled:
"Saure Solids"***

I additionally attest that I have knowledge of both the German and English languages, and that I am further qualified by education, experience and vocation to issue this certification. I affirm under the penalty of perjury under the laws of the United States that the foregoing is correct to the best of my information and belief.



Stephen M. Lins

Date: 14 May 2007



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 57 390 A1** 2004.06.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 57 390.5**

(22) Anmeldetag: **06.12.2002**

(43) Offenlegungstag: **24.06.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C11D 17/00**
C11D 7/26

(71) Anmelder:
Ecolab GmbH & Co. oHG, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
**Patten, Anja, 40764 Langenfeld, DE; Rossner,
Dietmar, 40721 Hilden, DE; Krack, Ralf, 40237
Düsseldorf, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Saure Solids**

(57) Zusammenfassung: Saure Reinigungszusammensetzungen in festen Blöcken, die als saure Komponenten Zitronensäure und eine oder mehrere Säuren, ausgewählt aus Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, enthalten, sowie deren Herstellung und Verwendung.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft saure Reinigungszusammensetzungen in festen Blöcken, die als saure Komponenten Zitronensäure und eine oder mehrere Säuren, ausgewählt aus Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure enthalten.

[0002] Die Erfindung betrifft auch die Herstellung und Verwendung dieser Reinigungsmittelblöcke.

[0003] Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die sich für den Einsatz in öffentlichen Gebäuden und anderen Bereichen (im institutionellen und nicht-institutionellen Umfeld) eignen, können in einer Vielzahl unterschiedlicher Formen vorliegen. Diese Reinigungsmittel sind typischerweise flüssige Formulierungen, und zwar entweder nicht-wässrige organische Reinigungsformulierungen oder wässrige Reinigungsformulierungen, die nach Verdünnung zu gebrauchsfertigen Lösungen neutral, sauer oder alkalisch sein können. Organische Reinigungsformulierungen werden gewöhnlich in einem organischen Grundmaterial, beispielsweise einem Lösungsmittel oder einem Tensid, hergestellt. Diese Formulierungen können außerdem eine Vielzahl von Zusatzstoffen, wie Sequestrierungsmittel, Korrosionsinhibitoren usw., enthalten.

[0004] Wässrige neutrale, saure oder alkalische Reinigungsmittel in den in gebrauchsfertigen Lösungen vorhandenen Konzentrationen werden typischerweise so formuliert, dass eine größere Menge eines wässrigen Verdünnungsmittels und kleinere, jedoch wirksame Mengen an Tensiden, Hilfslösungsmitteln und Sequestrierungsmittel verwendet werden. Vielfach werden diese Reinigungsmittel als wässriges Konzentrat verwendet und zur Bildung der gebrauchsfertigen Lösung mit Wasser verdünnt. Diese verdünnten flüssigen Reinigungsformulierungen haben sich für eine Vielzahl von Einsatzbereichen als nützlich erwiesen. Jedoch verursachen verdünnte flüssige Reinigungsformulierungen, die einen größeren Anteil eines wässrigen oder organischen Verdünnungsmittels enthalten, oft hohe Transportkosten für das Lösungsmittel oder das Wasser. Außerdem können Reinigungskonzentrate in flüssiger Form oft verunreinigt sein oder auch verderben, eine Phasentrennung erfahren und unbrauchbar werden. Außerdem können flüssige Substanzen verschüttet oder verspritzt oder anderweitig falsch gebraucht werden, so dass beim Kontakt des Anwenders mit dem alkalischen oder sauren Konzentrat ein Sicherheitsrisiko besteht. Hierfür könnten blockförmige Reinigungsmittel eine vorteilhafte Alternative sein. Es ist bekannt, dass anorganische, alkalische Feststoffe mit bekannten Techniken gegossen werden können. Fernholz, US-Reissue-Patent 32818 lehrt ein Reinigungsmittel in Form eines festen Blocks, das einen hohen Anteil Alkali enthält. Morganson et al., US-Patent 4,624,713 lehrt ein festes Spülmittel, das einen Abgaberegulierer enthält, um die Abgabe des Spültensids variieren zu können. Heile et al., US-Patente 4,680,134 und 4,595,520, lehren ein Reinigungsmittel mit wenig Alkali, das wahlweise verschiedene anorganische Feststoffe enthalten kann. Feste anorganische Düngemittel sind in den US-Patenten 4,175,943 von Jordan et al. und 4,260,592 von Corver et al. offenbart. Diese Patentschriften beziehen sich hauptsächlich auf teilchenförmige anorganische Düngemittelzusammensetzungen, die ein auf die Düngung von wachsendem Pflanzengewebe hin optimiertes Stoffgemisch enthalten. Diese Formulierungen sind nicht sehr sauer und enthalten auch keine Inhaltsstoffe, die die Reinigungsleistung von sauren Reinigungsmitteln erbringen.

[0005] Außer dem Aufschmelzen und in Formen gießen von festen Säuren oder der Tablettierung mittels Druck oder Mikrowellen von kristallinen Säuren sind uns keine Technologien zur Lösung des Problems bekannt.

[0006] Die Versuche zur Herstellung saurer Solids durch Kristallisation aus übersättigten Lösungen scheiterten immer wieder daran, dass die Mischungen entweder unregelmäßig auskristallisierten, trotz Übersättigung nicht fest wurden oder sich in feste und flüssigen Phasen trennten.

[0007] Bei vielen Mischungen wurden später bei der Lagerung wieder Wasser ausgeschieden und es traten zum Teil sogar unerwünschte Reaktionen auf, wie z.B. Zerfall unter Gasbildung.

[0008] Auch durch Adduktbildung mit Harnstoff konnten keine lagerstabilen sauren Solids produziert werden.

[0009] Alle bisherigen Versuche, feste Säuren zu schmelzen und in Formen zu sauren Solids erstarren zu lassen, scheiterten. Voraussetzung ist nämlich zum einen, dass diese Säuren einen Schmelzpunkt unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur haben. Dabei soll der Schmelzpunkt vorzugsweise zwischen 60 und 80°C liegen. Es ist insbesondere zu berücksichtigen, dass eine Abfüllung in ein Standardverpackungsmaterial bestehend aus Polyethylen aus materialspezifischen Gründen nicht oberhalb von 70°C stattfinden kann. Das bedeutet wiederum, dass bei Temperaturen um und unter 70°C eine Fließfähigkeit gewährleistet sein muss, damit eine störungsfreie Abfüllung durchgeführt werden kann.

[0010] Demzufolge stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, saure blockförmige Reinigungsmittel, sogenannte saure Solids zur Verfügung zu stellen, die die Anforderungen hinsichtlich Herstellungsprozess, Lagerstabilität und Verwendbarkeit in bestehenden Solidverfahren, vorzugsweise verpackt in PE-Kapseln, sowie Reinigungswirkung erfüllen.

[0011] Dementsprechend ist Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ein saures blockförmiges Reinigungsmittel, enthaltend die Komponenten

a) Zitronensäure und

b) eine oder mehrere Säuren, vorzugsweise wenigstens zwei und ganz besonders bevorzugt alle drei Säuren

ren ausgewählt aus Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure.

[0012] Für den Fall, dass alle drei Säuren vorliegen, ist es besonders günstig, wenn die genannten Säuren in dem Verhältnis zueinander stehen, wie es im von der Fa. BASF derzeit vertriebenen Produkt Sokalan® DCS vorliegt.

[0013] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel hat in der bevorzugten Ausführungsform einen Gesamtgehalt an Wasser von höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von weniger als 13 Gew.-% bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel.

[0014] Dabei liegt die Untergrenze des Gesamtgehalts an Wasser im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorzugsweise bei wenigstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel.

[0015] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels liegt dann vor, wenn das Verhältnis der Komponenten a) : b) gleich (20 bis 60) : (20 bis 60), vorzugsweise gleich (30 bis 50) : (30 bis 50) ist.

[0016] Es ist ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als zusätzliche saure Komponente c) eine Säure ausgewählt aus Milchsäure, Phosphorsäure, Alkylbenzolsulfonsäure oder den Alkansulfonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkan-Kette enthält, wobei besonders bevorzugt ist, wenn als zusätzliche saure Komponente c) Milchsäure vorliegt.

[0017] Sofern sowohl eine Säure aus den Gruppen a) und b) als auch eine Säure aus der Gruppe c) vorliegt, ist es für das erfindungsgemäße Reinigungsmittel besonders günstig, wenn das Verhältnis der Komponenten a) : b) : c) gleich (20 bis 60) : (20 bis 60) : (10 bis 30), besonders bevorzugt gleich (30 bis 50) : (30 bis 50) : (10 bis 30) ist.

[0018] Zusätzlich zu den bereits genannten Inhaltsstoffen sind weitere bevorzugte Inhaltsstoffe des erfindungsgemäßen Reinigungsmittelblocks Hilfs- und Wirkstoffe ausgewählt aus den reinigungsaktiven und entschäumenden Tensiden, sonstige Entschäumer, antimikrobielle Komponenten und sonstigen Komponenten, die zum Erreichen der gewünschten Wirkung zweckmäßig sind.

[0019] Dabei enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel als tensidische Komponenten vorzugsweise wenigstens ein Tensid, ausgewählt aus den nichtionischen, anionischen, kationischen, amphoteren und polymeren Tensiden.

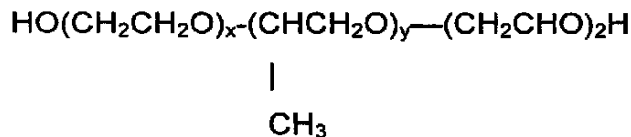
[0020] Tenside bewirken eine Änderung der Oberflächenspannung der fertigen Zusammensetzungen, unterstützen die Entfernung und die Suspendierung von Schmutz durch Emulgieren des Schmutzes, der dann durch anschließendes Nachspülen entfernt werden kann.

[0021] Anionische Tenside sind nützlich zur Entfernung ölhaltiger Verschmutzungen. Im allgemeinen sind anionische Tenside stärker hydrophob, so dass sie bei Reinigungsvorgängen wie dem Waschen harter Oberflächen und im Wäschereibetrieb zur Reinigung von Gegenständen mit Ölablagerungen eingesetzt werden können. Zu den für die Erfindung nützlichen Tensiden gehören unter anderem Sulfate, Sulfonate und Carboxylate, wie beispielsweise Alkylcarboxylatsalze. Beispiele für anionische Tenside sind Alkylsulfate und -sulfonate, Alkylethersulfate und -sulfonate, Alkylarylsulfate und -sulfonate, Arylsulfate und -sulfonate und sulfatierte Fettsäureester. Zu den bevorzugten anionischen Tensiden gehören Linearalkylsulfate und -sulfonate sowie Alkylbenzylsulfate und -sulfonate. Bevorzugter sind Alkylgruppen mit einer Kohlenstoffkettenlänge zwischen etwa C_8 und C_{18} ; die bevorzugte Arylgruppe ist Benzyl.

[0022] Nichtionische Tenside, die sich allgemein als nützlich für die Erfindung erwiesen haben, sind Tenside, die Ethylenoxidanteile, Propylenoxidanteile und Gemische davon enthalten. Diese nichtionischen Tenside haben sich als pH-stabil in saurer Umgebung sowie als wirksam bei der Reinigung und der Schmutzsuspension herausgestellt.

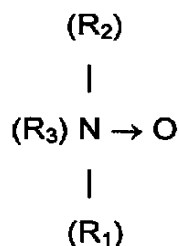
[0023] Zu den nichtionischen Tensiden, die für die Erfindung von Nutzen sind, gehören nichtionische Polyox-yalkylentenside wie C_{8-22} Normal-Fettalkoholethylenoxide oder Propylenoxidkondensate (d.h. Kondensationsprodukte von einem Mol Fettalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 2 bis 20 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid); Polyoxypolypropylen-Polyoxyethylen-Kondensate mit der Formel $HO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_yH$ wobei $(C_2H_4O)_x$ mindestens 15 % des Polymers ausmacht und $(C_3H_6O)_y$ 20 bis 90 % des Gesamtgewichts der Verbindung ausmacht; Alkylpolyoxypolypropylen-Polyoxyethylen-Kondensate mit der Formel $RO-(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_yH$ wobei R eine C_{1-15} -Alkylgruppe bedeutet und x und y jeweils für eine ganze Zahl zwischen 2 und 98 stehen; Polyoxylalkylen-glycole; mit Butylenoxid überbrücktes Alkoholethoxylat mit der Formel $(R(OC_2H_4)_y(OC_4H_9)_x)OH$, wobei R eine C_{18} -Alkylgruppe bedeutet, y für eine Zahl zwischen etwa 3,5 und 10 und x für eine ganze Zahl zwischen etwa 0,5 und 1,5 stehen; Benzylether von Polyoxyethylen und Kondensate von Alkylphenolen mit der Formel $R(C_6H_4)_x(OC_2H_4)_xOCH_2C_6H_5$ wobei R eine C_{6-20} -Alkylgruppe und x eine ganze Zahl zwischen 5 und 40 bedeuten; und Alkylphenoxypolyoxyethylenethanole mit der Formel $R(C_6H_4)_x(OC_2H_4)_xOH$, wobei R eine C_{8-20} -Alkylgruppe und x eine ganze Zahl zwischen 3 und 20 bedeuten. Zwei bestimmte Arten nichtionischer Tenside haben sich als bevorzugte wirksame Schmutzträgerwirkstoffe in der erfindungsgemäßen festen Reinigungszu-

sammensetzung erwiesen. Zum einen haben sich Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Blockpolymere als nützlich für die Erfindung erwiesen. Diese Polymere haben die allgemeine Formel:



wobei im Mittel $x = 0-150$, vorzugsweise $2-128$, $y = 0-150$ vorzugsweise $16-70$, und $z = 0-150$, vorzugsweise $2-128$. Bevorzugt sind die in der Erfindung verwendeten Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Blockcopolymere mit $x = 2-40$, $y = 30-70$ und $z = 2-40$. Nichtionische Blockcopolymere mit dieser Formel sind wegen der verringerten Schaumbildung, die sie verleihen, für viele Anwendungsfälle wünschenswert. Eine zweite bevorzugte Gruppe von nichtionischen Tensiden, die für die Erfindung nützlich und für andere Anwendungsfälle wünschenswert sind, bilden die Alkoholethoxylate. Diese nichtionischen Tenside werden durch Umsetzen eines Alkoholsalzes (RO-Na^+), wobei R für eine Alkoholgruppe oder einen aromatischen Alkylanteil steht, mit einem Alkylenoxid gebildet. Bevorzugte Alkoxyate sind allgemein C_{8-22} -Alkylalkoxyate wie Laurylethoxylat, die folgende allgemeine Formel haben: $\text{R-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, wobei der Wert von n zwischen 1 und 100 liegen kann. Statt dem Alkylanteil kann aber auch je nach ökologischen Anforderungen ein C_{1-12} -Alkylphenol-Strukturteil bevorzugt sein.

[0024] Zu den zur Verwendung in sauren Systemen besonders gut geeigneten Tensiden gehören die Aminoxtenside. Geeignete Aminoxide haben die Formel



wobei R_1 ein $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Alkyl oder eine $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Alkylamido- $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkylgruppe bedeutet und R_2 und R_3 jeweils für ein niederes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder ein niederes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Hydroxyalkyl stehen. Vorzugsweise sind sowohl R_2 als auch R_3 Methyl, Ethyl oder 2-Hydroxyethyl. Bevorzugte Vertreter dieser Gruppe sind beispielsweise Lauryl(dimethyl)aminoxid (Ninox®L, Stephan Chemical Co., Northfield, IL), Cocodimethylaminoxid (Ninox®C), Myristyl(dimethyl)aminoxid (Ninox®M), Stearyl(dimethyl)aminoxid (Schercamox®DMS, Scher Chemicals, Inc., Clifton, N.J.), Coco(bis-hydroxyethyl)aminoxid (Schercamox®CMS), Talg(bis-hydroxyethyl)aminoxid und Cocoamidopropyl(dimethyl)aminoxid (Ninox®CA). Obwohl diese Tenside in alkalischen Lösungen nichtionisch sind, nehmen sie in sauren Lösungen kationische Eigenschaften an.

[0025] Kationische Tenside können ebenfalls in quaternären Ammoniumverbindungen in dem erfindungsgemäßen sauren Reinigungsmittel verwendet werden. Als keimhemmend für die Erfindung sind auch kationische Tenside nützlich, einschließlich quartärer Ammoniumchloridtenside wie N-alkyl(C_{12-18})dimethylbenzylammoniumchlorid, N-Tetradecyldimethylbenzylammoniumchloridmonohydrat, N-Alkyl(C_{12-14})dimethyl-1-naphthylmethylammoniumchlorid, die von Herstellern wie Stephan Chemical Company im Handel erhältlich sind.

[0026] Die Tensidzusammensetzung kann ein Gemisch von nichtionischen und anionischen Tensiden umfassen. Bevorzugt ist als nichtionisches Tensid ein C_{8-12} -Alkylphenoethoxylat mit etwa 5 bis 15 Mol EO und als anionisches Tensid ein lineares Alkylsulfat oder -sulfonat mit einer Alkylkette von etwa C_{8-18} . Insgesamt macht die Tensidzusammensetzung bei dieser bevorzugten Art etwa 10 bis 70 Gew.-% aus, wobei das anionische Tensid etwa 0 bis 60 % und am meisten bevorzugt 1 bis 55 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung ausmacht.

[0027] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden üblicherweise nicht unverpackt vertrieben und verwendet. Wie bereits in der Beschreibung dargelegt, werden derartige Produkte in der Regel in Kunststoff-Kapseln abgefüllt und bleiben auch in der Anwendung in diesen Kapseln.

[0028] Dementsprechend ist eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel von einer Kunststoff-Kapsel, die besonders bevorzugt im wesentlichen aus Polyethylen besteht, umgeben ist.

[0029] Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Ausführungsform des sauren blockförmigen Reinigungsmittels bei Raumtemperatur, besonders bevorzugt bis zu Temperaturen von 35°C und ganz besonders bis zu Temperaturen von 50°C fest.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen sauren blockförmigen Reinigungsmittels, umfassend

- a) das Vorlegen von Wasser, das vorzugsweise vollentsalzt ist, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Menge an Wasser so zu wählen ist, dass der Gesamtgehalt an Wasser höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 13 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, beträgt,
- b) die Zugabe der erfindungsgemäß enthaltenen Säuren und gegebenenfalls weiterer Hilfs- und Wirkstoffe
- c) das Abkühlen der Mischung, vorzugsweise in einer Kunststoff-Kapsel, besonders bevorzugt in einer Polyethylen-Kapsel, auf Raumtemperatur.

[0031] Dieser so dargestellte Vorgang des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens kann als Schmelz-Löse-Vorgang verstanden werden. Es wird dabei vorzugsweise von wasserfreien Ausgangskomponenten ausgegangen, was insbesondere auf die Säuren zutrifft. Es ist aber genauso möglich, dass Säuren verwendet werden, die Kristallwasser oder sonstigen Wassergehalt mitbringen. Dabei ist es aber insbesondere bevorzugt, dass die Komponenten a) und b) wasserfrei sind. Es kann von Fall zu Fall bevorzugt sein, dass die Komponente c) einen Teil oder die Gesamtmenge der erforderlichen Wassermenge mit ins Herstellverfahren einbringt.

[0032] Durch das Vorlegen der genannten Mengen an Wasser wird erreicht, dass der Vorgang bei ausreichend niedriger Temperatur durchgeführt werden kann.

[0033] Außerdem trägt die Gesamtmenge an Wasser dazu bei, dass das Produkt auch noch bei Temperaturen um 50 bis 75°C fließfähig und in Kunststoff-Kapseln abfüllbar ist.

[0034] Das spielt insbesondere deshalb eine große Rolle, weil es dadurch möglich wird, die Schmelze in den üblicherweise für derartige Schmelzblöcke verwendeten temperatursensiblen Kapseln aus Polyethylen (PE) abzufüllen. Aufgrund der Tatsache, dass die Hersteller von PE-Kapseln versuchen, immer mehr Material einzusparen, wodurch die Kapsel-Wandungen noch dünner als bisher schon werden, erhöht die Bedeutung dieser Thematik noch mehr. In mehreren Versuchen kam es sogar so weit, dass in den Polyethylen-Kapseln Löcher entstanden, was natürlich ein schwerwiegendes Qualitäts-Problem darstellt.

[0035] Bei der genannten erfindungsgemäßen Herstellung ist es bevorzugt, dass bei der genannten Zugabe der Säuren zunächst die gegebenenfalls zu verwendende Säure c), danach die Säure a) und zuletzt die Säure b) zugesetzt wird.

[0036] Darüber hinaus ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen sauren blockförmigen Reinigungsmittels zur Herstellung wässriger Reinigungslösungen durch Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000.

[0037] Außerdem ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer Reinigungslösung, die durch Verdünnen eines erfindungsgemäßen sauren blockförmigen Reinigungsmittels mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000 erhältlich ist, zur Reinigung von Oberflächen im institutionellen, industriellen und landwirtschaftlichen Bereich, wobei es bevorzugt ist, derartige Reinigungslösungen zur Geschirr- oder Membran-Reinigung zu verwenden.

[0038] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Reinigungslösung, die durch Verdünnen eines erfindungsgemäßen sauren blockförmigen Reinigungsmittels mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000 erhältlich ist, zur Geschirr- oder Membran-Reinigung.

Beispiele

[0039] Durch die in den Tabellen 1 bis 3 dargestellten Versuche wird die Erfindung beispielhaft verdeutlicht.

Tabelle 1:

Zusammensetzungen (Gew. %) von beispielhaften erfindungsgemäßen und Vergleichsformulierungen

Inhaltsstoffe	E1	E2	E3	E4	V1	V2	V3
Zitronensäure	40	40	40	42,5	60	60	50
Adipinsäure	~ 13,6	~ 13,6	~ 13,6	~ 13,6			
Bernsteinsäure	~16	~16	~16	~16			
Glutarsäure	~10,4	~10,4	~10,4	~10,4			
Milchsäure	9	8					
Phosphorsäure		1					
Alkylbenzol- sulphonsäure			1				
Methansulfon- säure			9				
Glykolsäure						25	
Maleinsäure					20		
Ges.-Wasser	11	11	10	15	20	15	50

*Ges.-Wasser bedeutet den gesamten Anteil an Wasser, der rezepturgemäß in der Formulierung vorliegt (incl. dem in den Rohstoffen bereits vorliegenden Kristallwasser)
[0040]

Tabelle 2:

Bewertung der in Tabelle 1 genannten erfindungsgemäßen und Vergleichsformulierungen im Herstell-Prozess aufgrund ihrer Handhabbarkeit bei Temperaturen um 70°C

Formulierung	Eigenschaften im Herstell- und Abfüll-Prozess
E1	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
E2	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
E3	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
E4	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
V1	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
V2	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
V3	Der Schmelzpunkt liegt erst oberhalb von 100 °C; die Handhabung im Herstell- und Abfüll-Prozess ist bei den üblicherweise bevorzugten Temperaturen von ca. 70°C negativ zu beurteilen

[0041]

Tabelle 3:

Bewertung der in Tabelle 1 genannten erfindungsgemäßen und Vergleichsformulierungen bezüglich der Beschaffenheit des vorliegenden Endproduktes

Formulierung	Beschaffenheit des Endproduktes
E1	Bei Raumtemperatur und 35°C fester saurer Schmelzblock
E2	Bei Raumtemperatur und 35°C fester saurer Schmelzblock
E3	Bei Raumtemperatur und 35°C fester saurer Schmelzblock
E4	Bei Raumtemperatur und 35°C fester saurer Schmelzblock
V1	Aufgrund von Auskristallisationsvorgängen liegt nach der Herstellung ein inhomogenes 2-Phasen-Endprodukt vor
V2	Die Konsistenz des Endproduktes ist zu weich bzw. pastös: das Endprodukt ist in dieser Konsistenz für eine Anwendung als saurer Reinigungsmittel-Schmelzblock nicht geeignet
V3	Bei Raumtemperatur und 40°C fester saurer Schmelzblock

[0042] Wie bei Analyse der Ergebnisse gemäß den Tabellen 2 und 3 ersichtlich ist, erfüllen nur die erfindungsgemäßen Formulierungen E1 bis E4 die Anforderungen, die an anwendungstaugliche saure Reinigungsmittel-Schmelzblöcke gestellt werden.

Patentansprüche

1. Saures blockförmiges Reinigungsmittel, enthaltend die Komponenten
 - a) Zitronensäure und
 - b) eine oder mehrere Säuren, ausgewählt aus Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel einen Gesamtgehalt an Wasser von höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von weniger als 13 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, umfasst.
3. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel einen Gesamtgehalt an Wasser von wenigstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, umfasst.
4. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als Komponente b) wenigstens zwei der Säuren Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure enthält.
5. Ausführungsform nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als Komponente b) sowohl Adipin-, als auch Bernstein- und Glutarsäure enthält.
6. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Komponenten a) : b) gleich (20 bis 60) : (20 bis 60), vorzugsweise gleich (30 bis 50) : (30 bis 50) ist.

7. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als zusätzliche saure Komponente c) eine Säure ausgewählt aus Milchsäure, Phosphorsäure, Alkylbenzolsulfonsäure oder den Alkansulfonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkan-Kette enthält.

8. Ausführungsform nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als zusätzliche saure Komponente c) Milchsäure enthält.

9. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Komponenten a) : b) : c) gleich (20 bis 60) : (20 bis 60) : (10 bis 30), vorzugsweise gleich (30 bis 50) : (30 bis 50) : (10 bis 30) ist.

10. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als weitere Komponenten wenigstens ein Tensid, ausgewählt aus den nichtionischen, anionischen, kationischen Tensiden enthält.

11. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel von einer Kunststoff-Kapsel umgeben ist.

12. Ausführungsform nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Kunststoff-Kapsel im wesentlichen aus Polyethylen besteht.

13. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel bei Raumtemperatur, vorzugsweise bis zu Temperaturen von 35 °C fest bleibt.

14. Verfahren zur Herstellung eines sauren blockförmigen Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, umfassend

a) Vorlegen von Wasser, das vorzugsweise vollentsalzt ist, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Menge an Wasser so zu wählen ist, dass der Gesamtgehalt an Wasser höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 13 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, beträgt,

b) Zugabe der Säuren

c) Abkühlen der Mischung, vorzugsweise in einer Kunststoff-Kapsel, besonders bevorzugt in einer Polyethylen-Kapsel, auf Raumtemperatur.

15. Ausführungsform nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass bei der genannten Zugabe der Säuren zunächst die gegebenenfalls zu verwendende Säure c), danach die Säure a) und zuletzt die Säure b) zugesetzt wird.

16. Verwendung eines sauren blockförmigen Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung wässriger Reinigungslösungen durch Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000.

17. Verwendung von Reinigungslösungen, erhältlich durch Verdünnen eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 vorliegenden sauren blockförmigen Reinigungsmittels mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000 zur Reinigung von Oberflächen im institutionellen, industriellen und landwirtschaftlichen Bereich.

18. Verwendung von Reinigungslösungen, erhältlich durch Verdünnen eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 vorliegenden sauren blockförmigen Reinigungsmittels mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000 zur Membran-Reinigung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen



(19)
Federal Republic of Germany
German Patent and Trademark Office

(10) **DE 102 57 390 A1** 06/24/2004

(12)

Published Application

(21) File number: **102 57 390 .5**

(22) Application date: **6 Dec 2002**

(43) Publication date: **24 Jun 2004**

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 17/00**

C11D 7/26

(71) Applicant:

**Ecolab GmbH & Co. oHG,
40589 Düsseldorf, Germany**

(72) Inventors:

**Patten, Anja, 40764 Langenfeld, Germany;
Rossner, Dietmar, 40721 Hilden, Germany;
Krack, Ralf, 40237 Düsseldorf, Germany**

The following information was taken from the documentation submitted by the applicant

(54) Title: **Acid solids**

(57) Abstract: Acid cleaning compositions in solid blocks which contain as acid components citric acid and one or several acids selected from the group adipic, succinic acid, and glutaric acid, as well as production and use thereof.

DESCRIPTION

[0001] The invention relates to acid cleaning compounds in solid blocks that contain, as acid components, citric acid and one or several acids selected from the group adipic acid, succinic acid, and glutaric acid.

[0002] The invention also relates to the production and use of these cleaning-agent blocks.

[0003] Cleaning agents for hard surfaces that are suitable for application in public buildings and other areas (in the institutional and non-institutional field) can exist in a multiplicity of different forms. These cleaning agents are typically fluid formulations, these being either non-aqueous organic cleaning formulations or aqueous cleaning formulations, which after dilution to ready-to-use solutions can be neutral, acid, or alkaline. Organic cleaning formulations are usually produced in an organic base material, for example a solvent or a surfactant. These formulations can contain, in addition, a multiplicity of additives such as sequestering agents, corrosion inhibitors, etc.

[0004] Aqueous neutral, acid, or alkaline cleaning agents present in the concentrations in ready-to-use solutions are typically formulated such that a larger amount of an aqueous diluting agent and smaller, but effective, amounts of surfactants, auxiliary solvents, and sequestering agents are used. In many cases, these cleaning agents are used as aqueous concentrates and are diluted with water to form the ready-to-use solution. These diluted, liquid cleaning formulations have proven to be useful for a large number of application fields. However, diluted, liquid cleaning formulations, which contain a large portion of an aqueous or organic diluting agent, often involve high transportation costs for the solvent or the water. In addition, cleaning concentrates in liquid form can often be contaminated or even ruined, undergo a phase separation, and become unusable. Moreover, liquid substances can be spilled or splashed or otherwise improperly used, so that a safety risk arises upon contact of the user with the alkaline or acid concentrate. Block-form cleaning agents could be an advantageous alternative to liquids. It is known that inorganic, alkaline solid materials can be molded using known techniques. Fernholz, US reissue patent 32818, teaches a cleaning agent in the form of a solid block that contains a high

proportion of alkali. Morganson et al., US patent 4,624,713, teaches a solid rinsing agent that contains a release regulator, in order to enable the varying of the release of the rinse surfactant. Heile et al., US patents 4,680,134 and 4,595,520, teach a cleaning agent with little alkali, which agent can selectively contain different organic solids. Solid inorganic fertilizers are disclosed in the US patents 4,175,943 of Jordan et al. and 4,260,592 of Corver et al. These patent specifications mainly relate to particle-form inorganic fertilizer compounds that contain an optimum mixture of materials for the fertilization of growing plant tissue. These formulations are not very acid and also contain no ingredients that perform the cleaning activity of acid cleaning agents.

[0005] Aside from the melting down and molding in forms of solid acids or the tableting of crystalline acids by means of pressure or microwaves, we know of no technologies for solving the problem.

[0006] The attempts to produce acid solids through crystallization from supersaturated solutions failed again and again due to the fact that the mixtures either crystallized out in an irregular manner and did not become solid despite the oversaturation, or they separated into solid and liquid phases.

[0007] In the case of many mixtures, later, during storage, water again separated out and, to some extent, undesired reactions even occurred, as for example decomposition with formation of gas.

[0008] Likewise, through adduct formation with urea, no storage-stable acid solids could be produced.

[0009] All previous attempts to melt solid acids and allow them to congeal in molds to form acid solids have failed. That is to say, one prerequisite is that these acids have a melting point below their decomposition temperature. In this context, the melting point should preferably lie between 60 and 80°C. In particular, it is to be taken into consideration that a filling into a standard packaging material consisting of polyethylene cannot take place above 70°C due to material-specific reasons. This means, in turn, that at temperatures around and below 70°C a flowability must be ensured, in order that a trouble-free filling can be carried out.

[0010] Thus, the task of the present invention is to make available acid, block-form cleaning agents, so-called acid solids, that meet the requirements with respect to the production process, storage stability, usability in existing practices involving solids, preferably packaged in polyethylene capsules, and cleaning action.

[0011] Accordingly, the object of the present invention is an acid, block-form cleaning agent containing the components:

- a) citric acid and
- b) one or several acids, preferably at least two and especially preferably all three acids selected from the group adipic acid, succinic acid, and glutaric acid.

[0012] For the case in which all three acids are present, it is especially advantageous when the mentioned acids are present in a ratio with respect to each other as is the case in the product Sokalan[®] DCS currently marketed by the firm BASF.

[0013] In the preferred embodiment form, the cleaning agent according to the invention has a total content of water of at most 20% by weight, especially preferably less than 15% by weight, and most especially preferably less than 13% by weight, relative to the total cleaning agent.

[0014] In this, the lower limit of the total content of water in the cleaning agent according to the invention is preferably at least 1% by weight, especially preferably at least 3% by weight, relative the total cleaning agent.

[0015] A preferred embodiment form of the cleaning agent according to the invention is present when the ratio of the components (a):(b) equals (20 to 60):(20 to 60), especially preferably (30 to 50):(30 to 50).

[0016] A preferred embodiment form of the cleaning agent according to the invention is likewise present when the acid, block-form cleaning agent contains as an additional acid component c) an acid selected from the group lactic acid, phosphoric acid, alkylbenzene sulfonic acid, or the alkane sulfonic acids with 1 to 4 C atoms in the alkane chain, it being especially preferable when lactic acid is present as the additional acid component c).

[0017] If an acid from the groups a) and b) as well as an acid from the group c) are present, it is especially advantageous for the cleaning agent according to the invention when the ratio of the components a):b):c) equals (20 to 60):(20 to 60):(10 to 30), especially preferably (30 to 50):(30 to 50):(10 to 30).

[0018] In addition to the ingredients already mentioned, additional preferred ingredients of the cleaning agent block according to the invention are auxiliary materials and agents selected from the cleaning-active and de-foaming surfactants, other de-foaming agents, antimicrobial components, and other components that are appropriate for achieving the desired effect.

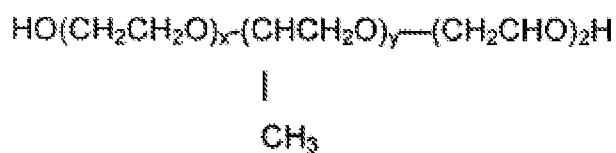
[0019] The cleaning agent according to the invention contains as surfactant components preferably at least one surfactant selected from the nonionic, anionic, cationic, amphoteric, and polymeric surfactants.

[0020] Surfactants effect a change of the surface tension of the finished compositions and support the removing and the suspending of dirt through emulsification of the dirt, which can then be removed through subsequent after-rinsing.

[0021] Anionic surfactants are useful for removal of oil-bearing dirt. In general, anionic surfactants are strongly hydrophobic, so they can be used in cleaning processes such as the washing of hard surfaces and in laundry operations for the cleaning of objects with oil deposits. To the surfactants useful for the invention belong, among others, sulfates, sulfonates, and carboxylates, as for example alkylcarboxylate salts. Examples of anionic surfactants are alkyl sulfates and sulfonates, alkyl ether sulfates and sulfonates, alkyl aryl sulfates and sulfonates, aryl sulfates and sulfonates, and sulfated fatty-acid esters. To the preferred anionic surfactants belong linear alkyl sulfates and sulfonates as well as alkyl benzene sulfates and sulfonates. Preferred are alkyl groups with a carbon-chain length between approximately C₈ and C₁₈, the preferred aryl group being benzyl.

[0022] Nonionic surfactants that have generally proved to be useful for the invention are surfactants that contain polyethylene portions, polypropylene oxide portions, and mixtures of these. These nonionic surfactants have turned out to be pH stable in an acid environment as well as effective in the cleaning and in the dirt suspension.

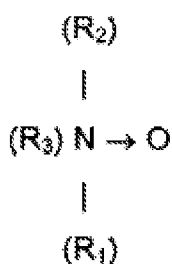
[0023] To the nonionic surfactants that are of use for the invention belong nonionic polyoxyalkylene surfactants such as C₈₋₂₂ normal fatty alcohol ethylene oxides or propylene oxide condensates (i.e. condensation products of one mole fatty alcohol with 8 to 22 carbon atoms with 2 to 20 moles ethylene oxide or propylene oxide); polyoxypropylene-polyoxyethylene condensates with the formula $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y\text{H}$, where $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$ makes up at least 15% of the polymer and $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y$ makes up 20 to 90% of the total weight of the compound; alkylpolyoxypropylene-polyoxyethylene condensates with the formula $\text{RO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y\text{H}$, where R represents a C₁₋₁₅ alkyl group and x and y in each case stand for a number between 2 and 98; polyoxyalkylene glycols; alcohol ethoxylate, bridged with butylene oxide, with the formula $(\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_y(\text{OC}_4\text{H}_9)_x\text{OH})$, where R represents a C-18 alkyl group, y stands for a number between approximately 3.5 and 10 and x stands for a whole number between approximately 0.5 and 1.5; benzyl ether of polyethylene and condensates of alkyl phenols with the formula $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, where R represents a C₆₋₂₀ alkyl group and x stands for a whole number between 5 and 40; and alkyl phenoxypolyoxyethylene ethanols with the formula $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$, where R represents a C₈₋₂₀ alkyl group and x represents a whole number between 3 and 20. Two particular types of nonionic surfactants have proven to be preferred, effective dirt-bearing agents in the solid cleaning composition according to the invention. First, polyoxypropylene-polyoxyethylene block polymer have proven useful for the invention. These polymers have the general formula:



where on average $x = 0-150$, preferably 2-128, $y = 0-150$, preferably 15-70, and $z = 0-150$, preferably 2-128. Preferred are the polyoxypropylene-polyoxyethylene block copolymer used in the invention with $x = 2-40$, $y = 30-70$, and $z = 2-40$. Non-ionic block copolymers with this formula, due to the reduced foam formation that they provide, are desirable for many application cases. A second preferred group of nonionic surfactants that are useful for the invention and desirable for other application cases is formed by the alcohol ethoxylates. These nonionic surfactants are formed through reaction of an alcohol salt (RO^-Na^+), where R stands for an alcohol

group or an aromatic alkyl portion, with an alkylene oxide. Preferred alkyl oxylates are, in general, C₈₋₂₂ alkylalkyloxylates [*translators' note: sic in German, apparent error*], such as lauryl ethoxylate, that have the following general formula: R-(OCH₂CH₂)_nOH, where the value of n can lie between 1 and 100. However, depending on ecological requirements, instead of the alkyl portion a C₁₋₁₂ alkyl phenole structural component can be preferred.

[0024] To the group of surfactants especially well suited for use in acid systems belong the aminoxide surfactants. Appropriate aminoxides have the formula



where R₁ represents a C₈-C₂₀ alkyl or a C₈-C₂₀-alkylamido-C₂-C₅-alkyl group and R₂ and R₃ in each case stand for a lower C₁-C₄ alkyl or a lower C₁-C₄-hydroxyalkyl. Preferably, both R₂ and R₃ are methyl, ethyl, or 2-hydroxyethyl. Preferred representatives of this group are, for example, lauryl(dimethyl)aminoxide (Ninox[®]L, Stephan Chemical Co., Northfield, IL), cocodimethylaminoxide (Ninox[®]C), myristyl(dimethyl)aminoxide (Ninox[®]M), stearyl(dimethyl)aminoxide (Schercamox[®]DMS, Scher Chemicals, Inc., Clifton, N.J.), coco(bis-hydroxyethyl)aminoxide (Schercamox[®]CMS), tallow(bis-hydroxyethyl)aminoxide, and cocoamidopropyl(dimethyl)aminoxide (Ninox[®]CA). Although these surfactants are nonionic in alkaline solutions, they assume cationic characteristics in acid solutions.

[0025] Cationic surfactants can likewise be used in quaternary compounds in the acid cleaning agent according to the invention. Cationic surfactants are also useful for the invention as germ-inhibiting substances, including quaternary ammonium chloride surfactants such as N-alkyl(C₁₂₋₁₈)dimethylbenzyl ammonium chloride, N-tetradecyldimethylbenzyl ammonium chloride monohydrate, N-alkyl(C₁₂₋₁₄)dimethyl-1-naphthylmethyl ammonium chloride, which are commercially available from producers such as Stephan Chemical Company.

[0026] The surfactant composition can comprise a mixture of nonionic and anionic surfactants. Preferred as the nonionic surfactant is a C₆₋₁₂-alkylphenoethoxylate with approximately 5 to 15 moles EO and as the anionic surfactant a linear alkyl sulfate or alkyl sulfonates with an alkyl chain of approximately C₈₋₁₈. In total, in this preferred form the surfactant composition makes up approximately 10 to 70% by weight, wherein the anionic surfactant makes up approximately 0 to 60% and, at most, preferably 1 to 55% by weight of the overall composition.

[0027] The cleaning agents according to the invention are normally not distributed and used in an unpackaged state. As already stated in the description, such products are generally filled into plastic capsules and also remain in these capsules during use.

[0028] Accordingly, in a further preferred embodiment form of the present invention, the acid, block-form cleaning agent is encased by a plastic capsule, which especially preferably consists substantially of polyethylene.

[0029] Advantageously, the embodiment form, according to the invention, of the acid, block-form cleaning agent is solid at room temperature, especially preferably at temperatures up to 35°C, and most especially preferably up to temperatures of 50°C.

[0030] A further object of the present invention relates to a method for producing an acid, block-form cleaning agent according to the invention, comprising:

- a) the presence of water, that is preferably completely desalinated, wherein it is to be kept in mind that the amount of water is to be chosen such that the overall content of water amounts to, at most 20% by weight, preferably less than 15% by weight, and especially preferably less than 13% by weight, relative to the overall cleaning agent,
- b) the addition of the acids contained according to the invention and, if necessary, additional auxiliary material and agents,
- c) and the cooling of the mixture to room temperature, preferably in a plastic capsule, especially preferably in a polyethylene capsule.

[0031] This procedure, thus described, of the production method according to the invention can be understood as a melting-dissolving procedure. Here, the procedure

preferably starts off with water-free initial components, which is especially the case with the acids. However, it is just as possible to use acids that bring with them chemically combined water or other water content. In this, it is also preferable, in particular, that the components a) and b) are water-free. In some cases, it can be preferable that component c) introduces into the production method a portion or the entire amount of the necessary water.

[0032] The presence of the specified total amount of water allows the procedure to be carried out at a sufficiently low temperature.

[0033] In addition, the total amount of water contributes to the fact that the product can still flow and can be filled into capsules at temperatures of 50 to 75°C.

[0034] That plays a large role in particular because it thereby becomes possible to fill the melt into temperature-sensitive capsules of polyethylene (PE) that are normally used for such melt-blocks. Due to the fact that the producers of PE capsules attempt to save more and more material, whereby the capsule walls continually become thinner than before, the significance of this topic increases still more. In some attempts it even went so far that holes formed in the polyethylene capsules, which obviously represents a serious quality problem.

[0035] In the above-described production according to the invention it is preferable that in the above-mentioned adding of the acids, first the possibly-used acid c) is added, next the acid a), and lastly the acid b).

[0036] Beyond this, a further object of the present invention is the use of an acid, block-form cleaning agent according to the invention for producing an aqueous cleaning solution through dilution with water by a factor of between 20 and 10,000.

[0037] In addition, a further object of the present invention is the use of a cleaning solution, obtainable through dilution with water, by a factor of between 20 and 10,000, of an acid, block-form cleaning agent according to the invention, for cleaning of surfaces in the institutional, industrial, and agricultural areas, wherein it is preferable to use such cleaning solutions for dish or membrane cleaning.

[0038] Likewise, an object of the present invention is the use of a cleaning solution, obtainable through dilution with water, by a factor of between 20 and 10,000, of an

acid, block-form cleaning agent according to the invention, for dish or membrane cleaning.

EXAMPLES

[0039] Through the trials described in Tables 1 to 3, the invention is clarified in an exemplary manner.

Table 1:

Compositions (% by weight) of exemplary formulations according to the invention (E1-E4) and comparison formulations (V1-V3)

Ingredient	E1	E2	E3	E4	V1	V2	V3
Citric acid	40	40	40	42.5	60	60	50
Adipic acid	~ 13.6	~ 13.6	~ 13.6	~ 13.6			
Succinic acid	~ 16	~ 16	~ 16	~ 16			
Glutaric acid	~ 10.4	~ 10.4	~ 10.4	~ 10.4			
Lactic acid	9	8					
Phosphoric acid		1					
Alkylbenzene sulfonic acid			1				
Methanesulfonic acid			9				
Glycolic acid						25	
Maleic acid					20		
Total water	11	11	10	15	20	15	50

*Total water represents the total portion of water that is present in the formulation according to the formula (including chemically combined water already present in the raw materials)

[0040]

Table 2:

Evaluation of the formulations according to the invention (E1-E3) and comparison formulations (V1-V3) as specified in Table 1 in the production process, based on their handleability at temperatures around 70°C

Formulation	Characteristics in the production and filling process
E1	At approx. 75°C a clear melt solution forms that is free-flowing at <70°C and can be filled without problem at <70°C
E2	At approx. 75°C a clear melt solution forms that is free-flowing at <70°C and can be filled without problem at <70°C
E3	At approx. 75°C a clear melt solution forms that is free-flowing at <70°C and can be filled without problem at <70°C
E4	At approx. 75°C a clear melt solution forms that is free-flowing at <70°C and can be filled without problem at <70°C
V1	At approx. 75°C a clear melt solution forms that is free-flowing at <70°C and can be filled without problem at <70°C
V2	At approx. 75°C a clear melt solution forms that is free-flowing at <70°C and can be filled without problem at <70°C
V3	The melting point lies only above 100°C; the handling in the production and filling process is to be negatively assessed at the normally preferred temperatures of approx. 70°C

[0041]

Table 3:

Evaluation of the formulations according to the invention (E1-E3) and comparison formulations (V1-V3) as specified in Table 1 with respect to the condition of the resulting end product

Formulation	Condition of the end product
E1	At room temperature and 35°C, a solid, acid melt-block
E2	At room temperature and 35°C, a solid, acid melt-block
E3	At room temperature and 35°C, a solid, acid melt-block
E4	At room temperature and 35°C, a solid, acid melt-block
V1	Due to crystallizing-out occurrences, after the production a non-homogenous, 2-phase end product is present
V2	The consistency of the end product is too soft and pasty: the end product in this consistency is not suitable for an application as an acid cleaning-agent melt-block
V3	At room temperature and 40°C, a solid, acid melt-block

[0042] As is evident from an analysis of the results according to tables 2 and 3, only the formulations E1 to E4 according to the invention can meet the demands placed on application-capable acid cleaning-agent melt-blocks.

PATENT CLAIMS

1. Acid, block-form cleaning agent, containing the components
 - a) citric acid and
 - b) one or several acids selected from the group adipic acid, succinic acid, and glutaric acid.
2. Embodiment form according to claim 1, characterized in that the acid, block-form cleaning agent contains a total water content of, at most, 20% by weight, especially preferably less than 15% by weight, and most especially preferably less than 13% by weight, relative to the entire cleaning agent.
3. Embodiment form according to claim 1 or 2, characterized in that the acid, block-form cleaning agent contains a total water content of at least 1% by weight, especially preferably at least 3% by weight, relative to the entire cleaning agent.
4. Embodiment form according to one or several of the claims 1 to 3, characterized in that the acid, block-form cleaning agent contains as component b) at least two of the acids from the group adipic acid, succinic acid, and glutaric acid.
5. Embodiment form according to claim 4, characterized in that the acid, block-form cleaning agent contains as component b) adipic acid as well as succinic acid and glutaric acid.
6. Embodiment form according to one or several of the claims 1 to 5, characterized in that the ratio of the components a):b) equals (20 to 60):(20 to 60), preferably (30 to 50):(30 to 50).
7. Embodiment form according to one or several of the claims 1 to 6, characterized in that the acid, block-form cleaning agent contains as an additional acid component c) an acid selected from the group lactic acid, phosphoric acid, alkylbenzene sulfonic acid, or the alkane sulfonic acids with 1 to 4 C atoms in the alkane chain.
8. Embodiment form according to claim 7, characterized in that the acid, block-form cleaning agent contains as an additional acid component c) lactic acid.

9. Embodiment form according to one of the claims 7 or 8, characterized in that the ratio of the components a):b):c) equals (20 to 60):(20 to 60):(10 to 30), preferably (30 to 50):(30 to 50):(10 to 30).
10. Embodiment form according to one or several of the claims 1 to 9, characterized in that the acid, block-form cleaning agent contains as additional components at least one surfactant selected from the groups nonionic, anionic, and cationic surfactants.
11. Embodiment form according to one or several of the claims 1 to 10, characterized in that the acid, block-form cleaning agent is encased by a plastic capsule.
12. Embodiment form according to claim 11, characterized in that the mentioned plastic capsule consists substantially of polyethylene.
13. Embodiment form according to one or several of the claims 1 to 12, characterized in that the acid, block-form cleaning agent remains solid at room temperature, preferably up to temperatures of 35°C.
14. Method for producing an acid, block-form cleaning agent according to one of the claims 1 to 13, comprising
 - a) the presence of water that is preferably completely desalinated, wherein it is to be taken into consideration that the amount of water is to be chosen such that the total content of water is at most 20% by weight, preferably less than 15% by weight, and especially preferably less than 13% by weight, relative to the entire cleaning agent,
 - b) the addition of acids, and
 - c) the cooling of the mixture to room temperature, preferably in a plastic capsule, especially preferably in a polyethylene capsule.
15. Embodiment form according to claim 14, characterized in that in the mentioned addition of acids, first the possibly-used acid c) is added, then the acid a), and lastly the acid b).
16. Use of an acid, block-form cleaning agent according to one of the claims 1 to 13 for producing aqueous cleaning solutions through dilution with water by a factor of between 20 and 10,000.

17. Use of cleaning solutions, obtainable through dilution with water, by a factor of between 20 and 10,000, of an acid, block-form cleaning agent according to the one of the claims 1 to 13, for the cleaning of surfaces in the institutional, industrial, and agricultural areas.
18. Use of cleaning solutions, obtainable through dilution with water, by a factor of between 20 and 10,000, of an acid, block-form cleaning agent according to the one of the claims 1 to 13, for the cleaning of membranes.

No pages of drawings follow